



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Leonardo DALLORO, et al.

GAU: 1764

SERIAL NO: 10/736,594

EXAMINER:

FILED: December 17, 2003

FOR: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF MESITYLENE AND DURENE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI2002A 002704	December 20, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon

*Corwin Paul Umbach*

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

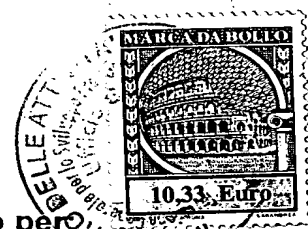
Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211



10/736,594

*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per



Invenzione Industriale

N.  
MI2002 A 002704

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Inoltre Istanza di Correzione depositata alla Camera di Commercio di Milano n. MIV000547  
il 27/02/2003 (pag. 1), Copia corretta Modulo A (pagg. 2).

Roma, li 24 DIC. 2003

per IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **POLIMERI EUROPA S.p.A.**  
 Residenza **BRINDISI - Via E. Fermi, 4** codice **01768800448**  
 2) Denominazione **ENITENOLOGIE S.p.A.**  
 Residenza **SAN DONATO MIL. SE (MI) Via F. Maritano, 26** codice **07562850151**

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **BORDONARO Salvatore e ALTRI** cod. fiscale **07562850151**  
 denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE**  
 via **F. MARITANO** n. **26** città **SAN DONATO MIL. SE** cap **20097** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) **C07C** gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

**"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI MESITILENE E DURENE"**

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **DALLORO Leonardo** 3) **BUZZONI Roberto**  
 2) **CESANA Alberto** 4) **RIVETTI Franco**

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <b>NESSUNA</b>				
2)				

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

**SI PREGA DI ACCETTARE LE DICITURE POSTE SUL DISEGNO UTILI ALLA  
 COMPrensione DELLO STESSO**

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)	<b>12</b>	<b>PROV</b>	n. pag. <b>155</b>	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....
Doc. 2)	<b>2</b>	<b>PROV</b>	n. tav. <b>01</b>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....
Doc. 3)	<b>2</b>	<b>RIS</b>		<del>riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni</del> riferimento procura generale .....
Doc. 4)	<b>1</b>	<b>RIS</b>		designazione inventore .....
Doc. 5)	<b>0</b>	<b>RIS</b>		documenti di priorità con traduzione in italiano .....
Doc. 6)	<b>0</b>	<b>RIS</b>		autorizzazione o atto di cessione .....
Doc. 7)	<b>0</b>			nominativo completo del richiedente .....

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 confronta singole priorità  
 \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale Euro **472,56 (QUATTROCENTOSETTANTADUE/56.-)** obbligatorio

COMPILATO IL **19/12/2002**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **IL MANDATARIO**

CONTINUA SI/NO **SI**

**Ing. Salvatore BORDONARO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO** **MILANO** codice **115**

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **MI2002A 002704** Reg. A.

L'anno **DUEMILADUE** \_\_\_\_\_, giorno **VENTI** \_\_\_\_\_, del mese di **DICEMBRE** \_\_\_\_\_

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **01** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

**M. CORTONESI**

FOGLIO AGGIUNTIVO n. **01**di totali **01**DOMANDA N. **MI2002A CC2704**

REG. A

## A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

<input type="checkbox"/>	Denominazione			
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
<input type="checkbox"/>	Residenza		codice	

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

<b>05</b>	<b>RIZZO Caterina</b>		
<b>06</b>	<b>ARRIGONI Virginio</b>		
<b>07</b>	<b>PEREGO Carlo</b>		

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE	
					Data	N° Protocollo

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

**IL MANDATARIO Ing. Salvatore BORDONARO**

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA **MI2002A 002704**

REG. A

DATA DI DEPOSITO **20/12/2002**

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

## D. TITOLO

**"PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI MESITILENE E DURENE"**

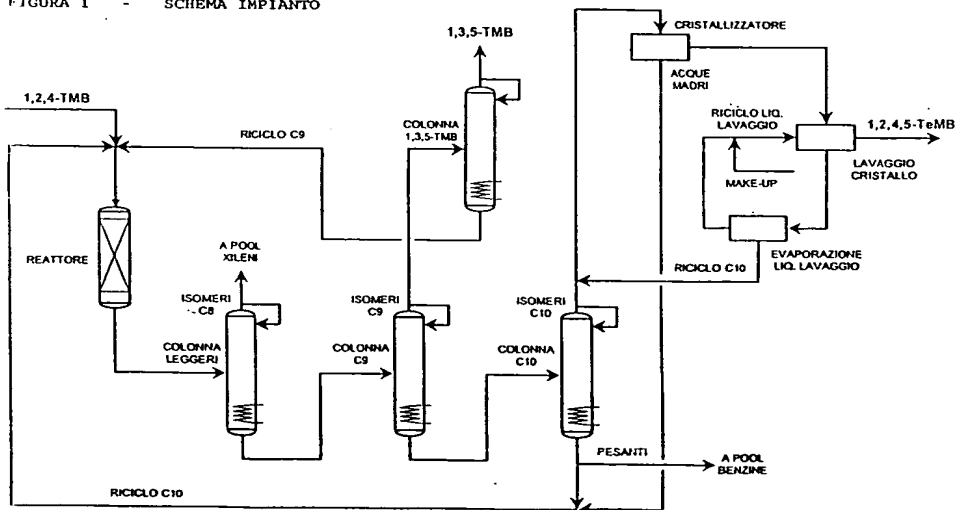
## L. RIASSUNTO

Si descrive un procedimento per la preparazione contemporanea di mesitilene e durene, caratterizzato dal fatto che mesitilene e durene vengono ottenuti a partire esclusivamente da pseudocumene senza l'utilizzo di alcun ulteriore composto chimico, operando in continuo, ad una temperatura compresa tra 210 e 400°C, ad una pressione compresa tra 1 e 50 bar, con velocità spaziale su base peso compresa tra 0,1 e 20 ore<sup>-1</sup> e in presenza di un catalizzatore a base di metallosilicati cristallini in forma acida. Dopo il recupero di mesitilene e durene dal grezzo di reazione, alcuni dei restanti componenti del grezzo stesso vengono riciclati e alimentati nel reattore assieme allo pseudocumene.



## M. DISEGNO

FIGURA 1 - SCHEMA IMPIANTO



PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI MESITILENE E DURENE

Polimeri Europa S.p.A.

Via E. Fermi, 4 - BRINDISI

EniTecnologie S.p.A -Via Maritano 26- San Donato Mil.

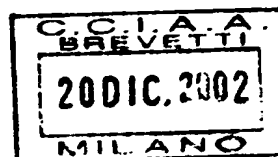
DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la preparazione contemporanea di mesitilene (1,3,5 trimetilbenzene) e durene (1,2,4,5 tetrametilbenzene) a partire da pseudocumene (1,2,4 trimetilbenzene), senza l'utilizzo di alcun ulteriore composto chimico.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad un processo continuo, in cui la trasformazione chimica viene condotta in presenza di un catalizzatore a base di metallosilicati cristallini in forma acida.

Il mesitilene e il durene sono intermedi chimici, principalmente impiegati per la preparazione di acidi benzenpolicarbossilici, rispettivamente l'acido trimesico (o acido 1,3,5-benzentricarbossilico) e l'acido piromellitico (o acido 1,2,4,5-benzentetracarbossilico); impiego analogo trova anche lo pseudocumene, da cui si ottiene l'acido trimellitico (o 1,2,4-benzentricarbossilico). Questi composti,

MI 2002A 0 0 2 7 0 4



113

eventualmente in forma di anidride, sono a loro volta impiegati nella produzione di plastificanti per polimeri e di resine polimmidiche, epossidiche e poliestere.

Lo pseudocumene viene ricavato per distillazione da correnti idrocarburiche di reforming, in cui è contenuto in buona concentrazione.

La stessa metodologia non può essere applicata per il recupero di mesitilene e durene, in quanto il procedimento non è sufficientemente vantaggioso e si rende perciò necessaria l'adozione di tecnologie alternative.

In particolare, il recupero di mesitilene è reso critico dalla presenza di altri componenti della miscela di reforming aventi volatilità molto simili, soprattutto dei tre isomeri dell'etil-metilbenzene e principalmente del 2-etil-metilbenzene. Il problema si presenta anche per il recupero di durene, che ha caratteristiche chimico-fisiche estremamente simili a quelle dei suoi isomeri, anzi in questo caso le difficoltà aumentano in relazione alla sua bassa concentrazione nella miscela di reforming.

Le tecnologie alternative sono basate su reazioni chimiche.

Il mesitilene può essere ottenuto per

B

disidratazione e condensazione dell'acetone su catalizzatori a base di tantalio (GB 852674) o a base di niobio (US 5087781, GB 931893); il processo produce alte concentrazioni di mesitilene, ma utilizza tre molecole di reagente per ogni molecola di mesitilene prodotta e può risultare vantaggioso solo per produttori che dispongono di acetone a basso costo.

I brevetti US 2873300, 3189659 e 3987120 descrivono il recupero del mesitilene da correnti idrocarburiche di reforming basato su procedimenti di solfonazione con acido solforico concentrato. Tali procedimenti sono di scarsa utilità industriale a causa della formazione di rilevanti quantità di sottoprodotti acidi.

Il brevetto US 2589621 descrive la preparazione di mesitilene da un trimetilbenzene isomero quale lo pseudocumene mediante isomerizzazione in fase liquida in presenza di HF e  $\text{BF}_3$ . Tale procedimento soffre dell'impiego di un sistema catalitico estremamente corrosivo e pericoloso.

Il brevetto US 3253049 descrive la produzione di mesitilene da pseudocumene per isomerizzazione condotta su un catalizzatore a base di platino supportato su allumina contenente cloro, in presenza



di idrogeno al fine di contenere i fenomeni di formazione di coke. Il procedimento soffre dell'impiego dell'idrogeno e dell'impiego di un catalizzatore contenente un metallo nobile come il platino.

Il brevetto US 3637880 descrive un processo per la preparazione di mesitilene a partire da miscele idrocarburiche di xileni e pseudocumene, realizzato in presenza di alluminosilicati cristallini.

Il brevetto US 5004854 descrive un processo per recuperare pseudocumene e mesitilene da un taglio aromatico C<sub>9</sub> contenente propilbenzeni ed etilmetilbenzeni mediante un trattamento con idrogeno in presenza di una zeolite avente un rapporto Si/Al di almeno 12 ed un constraint index da 1 a 12 in modo da convertire i propilbenzeni e gli etilmetilbenzeni e formare una miscela di prodotti contenente benzene, toluene, alchilbenzeni C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>, da cui recuperare il mesitilene e lo pseudocumene. Il catalizzatore è preferibilmente una ZSM-5 contenente un metallo con funzione idrogenante come il platino, il nickel, il molibdeno, il cobalto o lo zinco. Anche questo procedimento soffre dell'impiego dell'idrogeno e dell'impiego di un catalizzatore contenente un metallo con funzione idrogenante.



B

Il brevetto US 3219720 descrive la preparazione di durene mediante isomerizzazione di polimetilbenzeni in presenza di  $\text{AlCl}_3$ . Tale procedimento soffre dell'impiego di un sistema catalitico corrosivo e pericoloso e della coproduzione di reflui.

Il brevetto US 3636177 descrive la preparazione di durene da tetrametilbenzeni isomeri quali isodurene e prenitene mediante isomerizzazione in fase liquida in presenza di  $\text{HF}$  e  $\text{BF}_3$ . Tale procedimento soffre dell'impiego di un sistema catalitico estremamente corrosivo e pericoloso.

Più comunemente il durene può essere ottenuto per alchilazione del benzene o di altri derivati metilici del benzene, eventualmente in miscela, contenenti da 1 a 3 gruppi metilici, impiegando opportuni agenti alchilanti, fra cui principalmente l'alcool metilico, ma anche dimetiletere o cloruro di metile e catalizzatori a base di tricloruro di alluminio, argento, boria, pentossido di fosforo o sesquiossido di cromo supportati e alluminio-silicati cristallini.

Ad esempio il brevetto US 3326997 descrive un procedimento per la produzione di durene a partire da metilbenzeni contenenti da 2 a 3 gruppi metilici in

103

presenza di un agente metilante come il metanolo su un letto mobile di silice acida.

I brevetti US 4520219 e US 4891467 descrivono un procedimento in cui, a partire da benzene o metilbenzeni quali gli xileni e metanolo o dimetiletere e con un catalizzatore a base di borosilicati o fluoro-borosilicati, si ottiene il durene come principale prodotto accanto a consistenti quantità di pseudocumene.

In altri brevetti viene rivendicata la preparazione di durene a partire esclusivamente da metanolo o dal suo precursore gas di sintesi.

Ad esempio il brevetto US 3894105 descrive un procedimento per la conversione del metanolo a durene in presenza di una zeolite con un rapporto Si/Al di almeno 12 e un constraint index compreso tra 1 e 12, ad esempio una ZSM-5, operando ad alta pressione.

Il brevetto US 4524228 descrive un procedimento per produrre durene in cui derivati ossigenati del gas di sintesi, quali miscele di metanolo e dimetiletere, vengono fatti reagire in presenza di una zeolite, preferibilmente ZSM-5, ottenendo una benzina da cui il durene viene separato per frazionamento e cristallizzazione.

Questi procedimenti non sono privi di

B

inconvenienti: un primo problema è relativo alla disponibilità di metanolo, che non sempre si riscontra negli stabilimenti dedicati alla valorizzazione di frazioni petrolifere, inoltre tali procedimenti sollevano altre problematiche di tipo tecnologico. La principale di queste è relativa alla selettività, in quanto non è affatto agevole controllare il grado di alchilazione desiderato, con formazione di sottoprodotti che non sempre è possibile impiegare convenientemente. Inoltre quando si utilizzano materiali a base di zeoliti come catalizzatori, un ulteriore inconveniente deriva dal fatto che le consistenti quantità di acqua formate nella reazione tendono a disattivare irreversibilmente il catalizzatore riducendone la vita. Ciò limita di fatto l'utilizzo di strutture zeolitiche, limitando la scelta del catalizzatore fra quelli che dimostrino una vita sufficientemente prolungata in presenza di acqua ad alta temperatura e costringendo a rinunciare all'impiego di strutture poco resistenti.

Il processo oggetto della presente invenzione prevede la trasformazione chimica contemporanea di pseudocumene in mesitilene e durene con un catalizzatore a base di metallosilicati cristallini

B

(zeoliti) in forma acida ed il recupero dei due composti dal grezzo di reazione prodotto. La produzione di mesitilene e durene avviene quindi esclusivamente a partire da pseudocumene senza l'utilizzo di alcun ulteriore composto chimico e, inaspettatamente, avviene senza sostanziale formazione di coke, permettendo quindi di operare ad attività catalitica costante per cicli molto lunghi di lavorazione.



Le zeoliti sono utilizzate nella loro forma acida o prevalentemente acida, cioè con tutti o la maggior parte dei siti originariamente occupati da cationi che vengono sostituiti da ioni idrogeno. La sostituzione può essere ad esempio convenientemente effettuata mediante scambio con ioni ammonio e successiva calcinazione, come ben noto nello stato dell'arte.

Ai fini del procedimento oggetto dell'invenzione sono utilizzate le zeoliti caratterizzate da uno 'spaciousness index' uguale o maggiore di 3, particolarmente preferite sono quelle caratterizzate da uno 'spaciousness index' maggiore di 5. Lo 'spaciousness index' è un parametro che fornisce una misura reale dell'ampiezza dei pori di materiali come le zeoliti ed è descritto in "Zeolites and Related

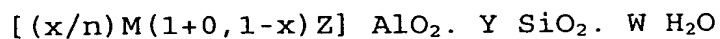
Microporous Materials: state of art 1994", Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 84 (1994), pag. 37 e seguenti.

A titolo esplicativo, nella seguente Tabella 1 sono riportati alcuni valori di 'spaciousness index':

Tabella 1 Valori di 'spaciousness index'	
Zeolite	Spaciousness index
Y	21
ZSM-20	21
Beta	19
L	17
MCM-22 (= ERB-1)	8
Mordenite	7
ERS-10	5,3
Nu-1	5
Offretite	5
ZSM-12	3
ZSM-5	1
ZSM-22	1

Zeoliti ben utilizzabili nel processo della presente invenzione sono la zeolite beta, la zeolite Y, la zeolite ZSM-12, MCM-22, ERB-1, mordenite, offretite, zeolite L, mazzite, ERS-10, Nu-1, ZSM-20 e Nu-88.

In particolare la zeolite beta, descritta per la prima volta in US 3308069, ha formula :



dove x è minore di 1, preferibilmente minore di 0,75, y varia tra 5 e 100, w varia tra 0 e 4, M è un

B

metallo del gruppo IA, IIA e IIIA o è un metallo di transizione, n è la valenza di M, Z è idrogeno, ione ammonio o catione organico.

Sono utilizzabili nel processo della presente invenzione le modificazioni della zeolite beta ottenute per parziale o totale sostituzione isomorfa dell'alluminio della zeolite con boro, ferro o gallio, descritte in BE 877205 e EP 55046, e la zeolite beta contenente quantità controllate di sodio, potassio, calcio o nichel descritta in EP 629599.

La zeolite Y è stata descritta per la prima volta in US 3130007.

La zeolite MCM-22 è descritta per la prima volta in US 4954325 e la ERB-1 è descritta per la prima volta in EP 293032.

La zeolite mazzite è descritta in US 3578723 e in US 4021447.

La zeolite Nu-88 è descritta in EP 825152 e nella domanda di brevetto belga n. 2001/0808.

La zeolite ZSM-12 è descritta in US 3832449

La zeolite Nu-1 è descritta in US 4060590.

La offretite è descritta in J.M. Bennett e altri, Nature 214, 1005 (1967).

La zeolite ZSM-20 è descritta in US 3972983.

13

La zeolite della ERS-10 è descritta in EP 796821.

La zeolite mordenite è descritta in US 4503023.

La zeolite L è descritta in US 3216789.

Riferimento alle precedenti strutture zeolitiche si trova anche in "Atlas of Zeolite Framework Types" Ch. Baerlocher, W.M.Meier e D.H. Olson, Fifth Revised Edition 2001, Elsevier Amsterdam.

Preferibilmente viene utilizzata la zeolite beta.

In relazione alla composizione chimica sono zeoliti ben utilizzabili nel processo della presente invenzione quelle con rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  che va da 4,5 a 4000, preferibilmente da 4,5 a 400.

Il procedimento oggetto dell'invenzione viene condotto ad una temperatura compresa tra 210 e 450°C e preferibilmente tra 225 e 400°C. Il processo viene condotto ad una pressione compresa tra 1 e 50 bar, preferibilmente in fase liquida ad una pressione generalmente compresa tra 5 e 50 bar.

L'alimentazione, è costituita da pseudocumene puro o, come si vedrà in seguito, in miscela con alcuni composti di riciclo derivati dal processo stesso. La portata di alimentazione viene scelta opportunamente, in combinazione con le altre



variabili di processo, in funzione del grado di conversione desiderato. Per l'alimentazione può essere adottata una velocità spaziale (WHSV = Weight Hourly Space Velocity, espressa in kg di miscela di idrocarburi/ora/kg di catalizzatore) compresa fra 0,1 e 20 ore<sup>-1</sup>.

Il procedimento è preferibilmente condotto in continuo in un reattore a letto fisso e, non essendo l'entalpia del processo particolarmente elevata, non sono richiesti particolari accorgimenti per lo scambio termico, risulta pertanto adeguato quello che viene normalmente indicato come reattore adiabatico industriale.

In questo caso il materiale zeolitico costituente il catalizzatore dovrà essere convenientemente formato mescolando con tecniche opportune la fase attiva, costituita dal cristallo in polvere della zeolite prescelta, con un legante inorganico che risulti sufficientemente inerte nei confronti di reagenti e prodotti, ad esempio la silice, l'allumina, la zirconia, la magnesia o le loro miscele. L'allumina è il legante preferito. Il rapporto fra la fase attiva, costituita dalla zeolite, e il legante può essere mantenuto in un rapporto da 5:95 a 95:5 in peso, preferibilmente da



20:80 a 80:20 in peso.

La formatura viene condotta mediante procedimenti ben noti nello stato dell'arte, ad esempio mediante un procedimento di estrusione. Il catalizzatore formato così ottenuto può avere forma varia, allo scopo di ottenere bassa perdita di carico e idonea resistenza meccanica ed all'abrasione.

Quando viene scelta la zeolite beta come fase attiva, sono particolarmente preferiti i procedimenti di formatura del catalizzatore descritti nei brevetti EP 687500 e EP 847802.

Secondo questi procedimenti la zeolite beta viene preparata nella forma adatta all'impiego industriale con un legante inorganico, in particolare il catalizzatore descritto in EP 687500 è caratterizzato dal fatto di avere una porosità extrazeolitica, cioè la porosità ottenuta sommando la mesoporosità e la macroporosità della composizione catalitica stessa, composta per una frazione di almeno il 25% da pori con raggio superiore a 100 Å.

Il catalizzatore descritto in EP 847802, comprendente una zeolite beta legata con un legante inorganico, avente una porosità extrazeolitica composta per una frazione di almeno il 25% da pori con raggio superiore a 100 Å, è caratterizzato

153

inoltre da un volume totale dei pori extrazeolitici maggiore o uguale a 0,80 ml/g.

Con i catalizzatori e nelle condizioni operative precedentemente descritti, l'attività catalitica può essere mantenuta per periodi prolungati (molte migliaia di ore), senza che siano richiesti particolari interventi o procedure operative per ripristinare l'attività catalitica. In particolare non si rendono necessarie quelle metodologie che lo stato dell'arte insegna per mantenere lungamente nel tempo l'attività catalitica, quali l'impregnazione del catalizzatore con metalli tipicamente impiegati per reazioni d'idrogenazione (quali Ni, Pt, ecc.) e l'aggiunta di idrogeno alla miscela di reazione, come per esempio descritto in US 4891467.

La durata dell'attività catalitica può essere allungata aumentando gradatamente la temperatura cui viene condotto il processo, ad esempio di 2-4°C ogni 100 ore di lavorazione. Successivamente, quando il catalizzatore comincia a mostrare almeno parziale disattivazione, la durata dell'attività catalitica può essere ancora ulteriormente allungata effettuando periodi di lavorazione ad una temperatura di almeno 40°C superiore a quella a cui il catalizzatore comincia a mostrare disattivazione e per un tempo

18

compreso tra 100 e 300 ore. In questo periodo si verifica un sostanziale ringiovanimento del catalizzatore terminato il quale possono essere ripristinate le condizioni di temperatura precedenti. Questo trattamento di ringiovanimento può essere ripetuto ciclicamente per massimizzare il beneficio.

Il catalizzatore può comunque essere sottoposto a trattamenti di rigenerazione: la metodologia più adatta è quella per combustione dei depositi carboniosi accumulati nel periodo d'utilizzo, secondo quanto noto nello stato dell'arte, operando ad esempio ad una temperatura compresa tra 450 e 550°C, ad una pressione compresa tra 1 e 3 bar, con miscele di ossigeno ed azoto in rapporto compreso tra 0,1 e 20% in volume e con velocità spaziale (GHSV = Gas Hourly Space Velocity, espressa in l di miscela di gas/ora/l di catalizzatore) compresa tra 3000 e 6000 ore<sup>-1</sup>. Considerata la bassa frequenza di rigenerazione, non è necessario prevedere la rigenerazione nello stesso reattore in cui il catalizzatore è collocato per la reazione, il catalizzatore può essere scaricato durante le fasi di manutenzione periodica dell'impianto e rigenerato altrove, in questo modo il reattore può essere costruito senza dispositivi di controllo necessari a

13

condurre la rigenerazione.

Le reazioni che avvengono nel processo oggetto dell'invenzione sono di due tipi, reazioni di isomerizzazione e reazioni di transalchilazione.

L'isomerizzazione di pseudocumene porta alla formazione di mesitilene ed emimellitene (1,2,3-trimetilbenzene); si genera perciò una miscela dei tre isomeri del trimetilbenzene, in seguito chiamata per brevità 'isomeri C<sub>9</sub>'.

La transalchilazione degli isomeri C<sub>9</sub> porta alla formazione di una miscela dei tre isomeri del tetrametilbenzene, durene, isodurene (1,2,3,5-tetrametilbenzene) e prenitene (1,2,3,4-tetrametilbenzene), in seguito chiamata 'isomeri C<sub>10</sub>', e, allo stesso tempo, ad una miscela dei tre isomeri del dimetilbenzene, orto-xilene (1,2-dimetilbenzene), meta-xilene (1,3-dimetilbenzene) e para-xilene (1,4-dimetilbenzene), in seguito chiamata 'isomeri C<sub>8</sub>'.

Pur essendo la produzione condotta a partire dal solo pseudocumene, come di seguito descritto, eventualmente possono venire alimentati assieme allo pseudocumene anche alcuni degli idrocarburi prodotti dal processo stesso, che vengono riciclati dopo separazione dal grezzo di reazione dei due composti



B

d'interesse. Infatti, in modo del tutto analogo allo pseudocumene, i trimetilbenzeni e tetrametilbenzeni riciclati subiscono sia l'isomerizzazione sia la transalchilazione, per generare mesitilene e durene.

Secondo una forma preferita di realizzazione dell'invenzione, dal grezzo di reazione viene separata per distillazione una frazione di composti leggeri, gli isomeri  $C_8$ , una frazione intermedia contenente anche lo pseudocumene non convertito, gli isomeri  $C_9$ , una frazione intermedia più pesante, gli isomeri  $C_{10}$ , e lasciato un residuo contenente una parte di isomeri  $C_{10}$  unitamente a piccole quantità di pentametilbenzene e esametilbenzene.

Dalla miscela di isomeri  $C_9$  il mesitilene viene recuperato per distillazione ad una purezza adatta all'impiego industriale (>99%), mentre la restante parte di isomeri  $C_9$  (essenzialmente emimellitene e pseudocumene) viene riciclata nel processo stesso.

Dalla miscela di isomeri  $C_{10}$  il durene viene recuperato per cristallizzazione ad una purezza adatta all'impiego industriale (>99%), mentre la restante parte di isomeri  $C_{10}$  (essenzialmente isodurene e prenitene) viene riciclata. La cristallizzazione viene condotta con metodologie convenzionali, ad esempio può essere realizzata in

13

assenza di solvente ad una temperatura compresa tra -20 e 10°C. I cristalli grezzi possono poi essere purificati mediante lavaggi con alcoli o idrocarburi leggeri.

Per quanto riguarda la frazione di isomeri C<sub>8</sub> essa non viene riciclata nel processo stesso, ma secondo la logica di uno stabilimento petrolchimico, che provveda alla valorizzazione di correnti di reforming, è destinata ad essere integrata nella corrente degli xileni.

Il residuo della distillazione del grezzo viene convogliato nella corrente dei combustibili.

Nella Figura 1 è riportato un possibile schema, in accordo con quanto sopra esposto, del processo che è oggetto dell'invenzione. In questa figura 1,2,4-TMB è lo pseudocumene che alimenta il reattore (reattore). La colonna leggeri è la colonna di distillazione che separa gli isomeri C<sub>8</sub>, per recuperarli dal grezzo di reazione e inviarli al pool xileni. La colonna C<sub>9</sub> è la colonna di distillazione che separa la frazione C<sub>9</sub> dalla restante parte del grezzo di reazione; la colonna 1,3,5-TMB è la colonna di distillazione che separa il mesitilene (1,3,5-TMB) dai restanti isomeri C<sub>9</sub>, che vengono riciclati al reattore. La colonna C<sub>10</sub> è la colonna di

113

distillazione che separa gli isomeri  $C_{10}$  dal residuo (pesanti); gli isomeri  $C_{10}$  vengono inviati al cristallizzatore, in cui si separano il durene cristallizzato dalle acque madri, costituite dai restanti isomeri  $C_{10}$ . Il durene cristallizzato viene purificato tramite lavaggio con solvente e recuperato (1,2,4,5-TeMB); le acque di lavaggio, dopo evaporazione e riciclo del solvente, vengono riciclate al cristallizzatore. Le acque madri vengono riciclate al reattore unitamente a parte del residuo di colonna  $C_{10}$ . La restante parte del residuo di colonna  $C_{10}$  viene recuperato come combustibile (inviati al pool benzine).

Come verrà di seguito evidenziato ed esemplificato, un elemento caratterizzante del processo è la possibilità di regolare, in relazione alle esigenze di produzione, il rapporto dei due composti d'interesse agendo sulle condizioni operative, in particolare sulla temperatura.

Ulteriore elemento caratterizzante del processo è quello di operare esclusivamente con miscele di derivati metilici del benzene. A differenza di quanto si verifica quando vengono riarrangiate miscele aventi una più complessa composizione, l'opportunità di operare esclusivamente con derivati metilici del



benzene comporta benefici in tutte le fasi del processo, in particolare in quelle riguardanti la purificazione dei prodotti, perché il numero di derivati del benzene è molto più contenuto e il frazionamento del grezzo di reazione molto più semplice. In particolare, in assenza di derivati benzenici quali gli etil-metilbenzeni, risulta molto semplificata la separazione e purificazione del mesitilene per distillazione del taglio C<sub>9</sub>. Parimenti risulta semplificata ed ottenibile mediante tecnologie di cristallizzazione convenzionali la separazione e purificazione del durene dal taglio C<sub>10</sub> del grezzo di reazione

Va tenuto presente infine che la metodologia adottata è quella che consente di operare con la più elevata concentrazione dei composti d'interesse e di ridurre il più possibile le dimensioni del reattore e delle altre apparecchiature dell'impianto, vantaggio non irrilevante se si considera che le reazioni in oggetto sono già penalizzate per essere tutte reazioni d'equilibrio.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi da non ritenersi comunque in alcun modo restrittivi



della portata dell'invenzione stessa.

## ESEMPI DI PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI

### Esempio 1 - Sintesi di zeolite Beta

Un catalizzatore a base di zeolite Beta è stato preparato seguendo le indicazioni riportate nel brevetto EP 847802, in particolare seguendo le istruzioni dell'Esempio n° 3. In questo modo è stata ottenuta una zeolite beta in forma ammonica, come cristallo in polvere, avente rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ . Questa forma è stata successivamente resa acida e adatta all'impiego in reattore con il procedimento riportato nell'Esempio 15 della presente domanda.

Negli esempi che riportano i risultati di attività catalitica ottenuti con questo catalizzatore esso verrà indicato con il nome di zeolite Beta/100.

### Esempio 2 - Sintesi di zeolite Beta in pezzatura industriale

Un catalizzatore a base di zeolite in forma acida (H-Beta) e in pezzatura industriale è stato preparato seguendo le indicazioni riportate nel brevetto EP 847802. In particolare, per la preparazione della zeolite Beta in forma di cristallo in polvere sono state seguite le istruzioni dell'Esempio n° 3 di EP 847802 (esattamente come

B

nell'Esempio 1 della presente invenzione) e per la successiva formatura in pezzatura industriale sono state seguite le istruzioni dell'Esempio n° 4 di EP 847802. In questo catalizzatore in pellet la concentrazione della fase attiva è del 50% in peso e per l'impiego nel reattore di laboratorio il catalizzatore è stato macinato in pezzatura 14-35 mesh.

Negli esempi che riportano i risultati di attività catalitica ottenuti con questo catalizzatore esso verrà indicato con il nome di zeolite Beta/50.

#### Esempio 3 - Sintesi di ZSM-12

A 100 grammi di acqua demineralizzata vengono aggiunti 185 grammi di tetraetilammonio idrossido al 40% in peso, in soluzione acquosa. Quindi si aggiungono 4 grammi di sodio alluminato al 56% in peso di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La soluzione limpida così ottenuta viene versata, sotto agitazione, in 500 grammi di silice colloidale Ludox HS 40. Dopo breve agitazione, si perviene ad un gel limpido e omogeneo che viene versato in una autoclave, da 1 litro, di acciaio AISI 316, munita di agitatore ad ancora. Il gel viene posto a cristallizzare in condizioni idrotermali a 160°C per 60 ore.

---

113

A questo punto l'autoclave viene raffreddata. Lo slurry ottenuto si presenta omogeneo, di aspetto lattescente.

Lo slurry viene centrifugato. Il solido scaricato viene lavato per ridispersione in acqua, ricentrifugato, essiccato a 120°C per 2 ore e calcinato a 550°C per 5 ore. All'analisi di diffrazione ai raggi X il solido ottenuto risulta costituito da ZSM-12 pura.

Il solido ottenuto viene scambiato in forma ammoniacale mediante un trattamento con una soluzione di acetato di ammonio secondo l'arte nota. Al termine, il prodotto viene filtrato, lavato ripetutamente con acqua demineralizzata, essiccato a 120°C. Per successiva calcinazione a 550°C per 5 ore, si ottiene la zeolite in forma acida.

#### Esempio 4 - Sintesi di NU-88

Ad una soluzione costituita da 112,96 grammi di acqua demineralizzata e 1,52 grammi di idrossido di sodio si aggiungono a freddo e sotto agitazione magnetica 40,70 grammi di una soluzione al 46,8% in peso di N,N-penta-metilen-bis-[N-metil-3-idrossi-piperidin]-di-idrossido. Alla soluzione alcalina così ottenuta si aggiungono nell'ordine 4,78 grammi di  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  e 22,80 grammi di  $\text{SiO}_2$  Sylobloc 47.

13

La miscela di reazione viene caricata in un'autoclave di acciaio e posta in stufa a cristallizzare in condizioni autogene per 14 giorni a 145°C, sottoposta ad un movimento di rotazione. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il prodotto cristallino viene separato dalle acque madri mediante filtrazione, lavato con acqua demineralizzata e seccato a 120°C per 2 ore. L'analisi dello spettro di diffrazione mette in evidenza l'ottenimento di una fase cristallina pura, uguale a quella denominata NU-88.



Il campione viene quindi calcinato a 550°C per 5 ore in flusso d'aria. La zeolite viene scambiata in forma ammoniacale mediante un trattamento con una soluzione di acetato di ammonio secondo l'arte nota. Al termine, il prodotto viene filtrato, lavato ripetutamente con acqua demineralizzata, essiccato a 120°C. Per successiva calcinazione a 550°C per 5 ore, si ottiene la zeolite in forma acida.

#### Esempio 5 - Sintesi di Mazzite

A 139 grammi di acqua demineralizzata vengono aggiunti 14,6 grammi di tetrametilammonio idrossido al 25% in peso, in soluzione acquosa. Quindi si aggiungono 4,5 grammi di idrossido di sodio e 15,6 grammi di sodio alluminato al 54% in peso di  $Al_2O_3$ .

Alla soluzione limpida così ottenuta vengono versati, sotto agitazione, 100 grammi di silice colloidale Ludox HS 40. Dopo breve agitazione, si perviene ad una sospensione omogenea, e la miscela di reazione viene caricata in un'autoclave di acciaio e posta in stufa a cristallizzare in condizioni autogene per 48 ore a 130°C, sottoposta ad un movimento basculante. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il prodotto cristallino viene separato dalle acque madri mediante filtrazione, lavato con acqua demineralizzata, seccato a 120°C per 2 ore e calcinato a 550°C per 5 ore.

Il solido ottenuto viene scambiato in forma acida, per ridispersione in una soluzione di acqua demineralizzata e acetato di ammonio, secondo quanto riportato nell'arte nota.

L'analisi dello spettro di diffrazione mette in evidenza l'ottenimento di mazzite come fase cristallina pura.

#### Esempio 6 - Sintesi di MCM-22

In un pallone a tre colli da 1000 ml, munito di agitatore meccanico, vengono introdotti 619,8 grammi di acqua demineralizzata, 3,22 grammi di idrossido di sodio e 4,60 grammi di sodio alluminato al 56% in peso di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sempre sotto agitazione si aggiungono

103

26,48 grammi di esametenilmina e 45,98 grammi di silica fumed (Aerosil 200). La soluzione si lascia a riflusso per 1 ora sotto agitazione, dopo si raffredda lentamente e si lascia in aging statico per 15 ore. La sospensione viene versata in una autoclave da 1 litro, di acciaio AISI 316, munita di agitatore ad ancora. Il gel viene posto a cristallizzare in condizioni idrotermali a 150°C per 11 giorni.

A questo punto l'autoclave viene raffreddata e si separa la fase solida dalle acque madri mediante filtrazione, si lava con acqua demineralizzata e si essicca a 120°C per 2 ore. L'analisi dello spettro di diffrazione mette in evidenza l'ottenimento di una fase cristallina pura di MCM-22.

Il campione viene quindi calcinato a 550°C per 5 ore in flusso d'aria. La zeolite viene scambiata in forma ammoniacale mediante un trattamento con una soluzione di acetato di ammonio secondo l'arte nota. Al termine, il prodotto viene filtrato, lavato ripetutamente con acqua demineralizzata, essiccato a 120°C. Per successiva calcinazione a 550°C per 5 ore, si ottiene la zeolite in forma acida.

#### Esempio 7 - Sintesi di ERS-10

In 360,5 grammi di acqua demineralizzata vengono sciolti 2,64 grammi di idrossido di sodio e 2,82

13

grammi di alluminio isopropilato, poi si aggiungono 52,10 grammi di una soluzione acquosa al 45,7% in peso di 6-azoniaspiro[5,5]undecanoidrossido. Quindi si addizionano 54,26 grammi di una soluzione acquosa di acido solforico al 7,5% in peso. Alla soluzione limpida così ottenuta vengono versati, sotto agitazione, 144,84 grammi di tetraetilortosilicato. Si scalda moderatamente per favorire l'idrolisi. Dopo 1 ora, la miscela di reazione viene caricata in una autoclave da 1 litro, di acciaio AISI 316, munita di agitatore ad ancora. Il gel viene posto a cristallizzare in condizioni idrotermali a 155°C per 14 giorni.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il prodotto cristallino viene separato dalle acque madri mediante filtrazione, lavato con acqua demineralizzata, seccato a 120°C per 2 ore e calcinato a 550°C per 5 ore.

Il solido ottenuto viene scambiato in forma acida, per ridispersione in una soluzione di acqua demineralizzata e acetato di ammonio, secondo quanto riportato nell'arte nota.

L'analisi dello spettro di diffrazione mette in evidenza l'ottenimento di ERS-10 come fase cristallina pura.



13

### Esempi 8-13 - Catalizzatori commerciali

Negli esempi di attività della presente domanda sono stati testati anche catalizzatori a base di zeolite Y o di mordenite. In particolare sono stati utilizzati i catalizzatori commerciali riportati nella seguente Tabella 2.


In questa tabella, oltre il nome commerciale del prodotto impiegato, è riportata una breve descrizione delle caratteristiche del prodotto stesso, e il trattamento a cui ognuno di essi è stato sottoposto prima dell'impiego in reazione. Infatti alcuni di questi catalizzatori sono già forniti in forma acida, ma non sono in pezzatura adatta all'impiego in reattore, mentre in altri casi si tratta di catalizzatori in forma di polvere e/o in forma salificata con ammonio, che prima dell'impiego in reazione sono stati sottoposti ad uno dei trattamenti riportati nei seguenti esempi 14 o 15.



**Tabella 2**

### **Esempi 8-13 - Catalizzatori commerciali**

Es. n°	CARATTERISTICHE DEL CATALIZZATORE	PRODUTTORE
8	Zeolite: y Nome: H-SUSY ZEOLYST™ CBV600 Rapporto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5,2 mole/mole Forma: estruso diametro 1/16" Trattamento prima del test catalitico: macinazione in pezzatura 14-35 mesh	Zeolyst



9	Zeolite: y Nome: H-SDUSY ZEOLYST™ CBV720 Rapporto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 30 mole/mole Forma: polvere Trattamento prima del test catalitico: come descritto nell'Esempio 14	Zeolyst
10	Zeolite: y Nome: H-SDUSY ZEOLYST™ CBV780 Rapporto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 80 mole/mole Forma: polvere Trattamento prima del test catalitico: come descritto nell'Esempio 14	Zeolyst
11	Zeolite: y Nome: H-SDUSY ZEOLYST™ CBV901 Rapporto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 80 mole/mole Forma: polvere Trattamento prima del test catalitico: come descritto nell'Esempio 14	Zeolyst
12	Zeolite: Mordenite Nome: Ammonio Mordenite ZEOLYST™ CBV21A Rapporto SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20 mole/mole Forma: polvere Trattamento prima del test catalitico: come descritto nell'Esempio 15	Zeolyst
13	Zeolite: Y Nome: HSZ-330HUD Tosoh Rapporto molari: SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 6.18, Na/Al= 0.02 Forma: Estruso diametro 1.5 mm (rapporto in peso zeolite/clay= 100:25) Trattamento prima del test catalitico: macinazione in pezzatura 14-35 mesh	Tosoh

Negli esempi che riportano i risultati di attività catalitica verrà indicato il nome commerciale.

Esempio 14 - Trattamento di granulazione del catalizzatore

10 g di zeolite vengono dispersi in circa 20 g di acqua demineralizzata, l'acqua viene lentamente evaporata, sotto agitazione con ancoretta magnetica, il campione è essiccato a 120°C e calcinato a 350°C per 4 ore. Il campione viene granulato in pezzatura

14-35 mesh.

Esempio 15 - Trattamento di granulazione del catalizzatore

30 g di zeolite vengono calcinati a 550°C per 4 ore, dopo di che vengono dispersi in circa 60 g di acqua demineralizzata, l'acqua viene lentamente evaporata, sotto agitazione con ancorotta magnetica, il campione essiccato a 120°C e calcinato a 350°C per 4 ore. Il campione viene granulato in pezzatura 14-35 mesh.

ESEMPI DI PRESTAZIONI CATALITICHE

I test di attività catalitica riportati negli esempi seguenti sono stati condotti in un'apparecchiatura sperimentale da laboratorio, in cui è possibile studiare le condizioni operative da adottare per la miglior conduzione del processo.

Per le prove è stato alimentato pseudocumene con titolo >99% in peso, la composizione della miscela d'alimentazione impiegata è riportata nella seguente Tabella 3, dove  $\Sigma < C_8$  sono composti aventi peso molecolare minore degli xileni,  $\Sigma C_8$  sono gli xileni, 135TMB è mesitilene, 124TMB è pseudocumene, 123TMB è emimellitene, 1245TeMB è durene, 1235TeMB è isodurene, 1234TeMB è prenitene,  $\Sigma > C_{10}$  sono composti aventi peso molecolare maggiore degli isomeri  $C_{10}$ .

113

Tabella 3								
Composizione miscela d'alimentazione (% peso)								
$\Sigma$ <C8	$\Sigma$ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	$\Sigma$ >C10
0,2	0,0	0,1	99,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

L'apparecchiatura e le modalità operative sono di seguito descritte.

Test catalitico: apparecchiatura e modalità operative

Le reazioni di isomerizzazione e transalchilazione dello pseudocumene vengono condotte in un microreattore tubolare a letto fisso con le seguenti caratteristiche: materiale = acciaio inox AISI 316L, lunghezza 180 mm,  $\varnothing_{int}$  = 12 mm, guaina per termocoppia di  $\varnothing_{est}$  = 3 mm. Il reattore è posizionato in un forno che consente di portarlo alla temperatura scelta per la reazione.

Il catalizzatore utilizzato per il test ha una pezzatura <2 mm; quando viene sperimentato uno dei catalizzatori commerciali precedentemente descritti, prodotto in pezzatura industriale, esso è stato preventivamente ridotto alle dimensioni desiderate. La carica di catalizzatore è di 2÷8 g ed è posizionata nel reattore fra due strati di quarzo granulare.

L'alimentazione viene preriscaldata prima

B

dell'introduzione nella parte inferiore del reattore e di venire in contatto con il catalizzatore; la portata viene dosata con una pompa di tipo HPLC.

La pressione dell'impianto viene controllata da una valvola regolatrice posta all'uscita del reattore.

Nella fase di avviamento del test di attività il catalizzatore è riscaldato fino alla temperatura di reazione in flusso di azoto secco, a bassa pressione, per 1 ora. Successivamente si inizia ad alimenta lo pseudocumene.

La miscela di idrocarburi effluenti dalla valvola regolatrice di pressione viene raffreddata e vengono raccolti i campioni di grezzo di reazione per la valutazione delle prestazioni catalitiche.

Tali campioni sono analizzati per via gascromatografica e le prestazioni catalitiche sono valutate calcolando la composizione della miscela, i rapporti fra gli isomeri, la conversione e la resa ai due composti d'interesse.

La rigenerazione del catalizzatore dopo il test di attività è stata effettuata nello stesso reattore impiegato per la reazione. Le condizioni operative sono le seguenti: temperatura =  $450\div 550^{\circ}\text{C}$ , pressione =  $1\div 3$  bar, concentrazione dell'ossigeno =  $0,1\div 20\%$  e



13

velocità spaziale GHSV =  $3000+6000 \text{ ore}^{-1}$ . In particolare il trattamento comincia con un flusso di solo azoto a cui si aggiunge progressivamente un pari flusso di aria (in circa 1 ora), successivamente si riduce progressivamente il flusso dell'azoto fino ad annullarlo (in circa 1 ora) e il trattamento viene prolungato da 5 a 24 ore, in funzione della durata del test di attività precedente. Alla fine del trattamento si lava il reattore con un flusso di azoto e può essere ripreso il test di attività catalitica.

#### Esempi 16-35 - Test di attività

A seguire vengono riportati esempi di attività catalitica con catalizzatori a base di diverse strutture zeolitiche e con catalizzatori impiegati dopo essere stati sottoposti ad un trattamento di ringiovanimento susseguente ad una precedente fase di reazione. Vengono inoltre riportati i risultati ottenuti in una prova di durata con uno dei catalizzatori rispondenti alle caratteristiche oggetto della presente invenzione.

Nelle seguenti Tabelle 4-14 sono riportate le prestazioni catalitiche ottenute con strutture zeolitiche di diverso tipo, preparate secondo quanto precedentemente indicato negli Esempi 1-15.

Le condizioni operative mantenute nella prova sono riportate nelle stesse Tabelle 4-14.

Nella Tabella 4 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di zeolite beta, ottenuto secondo quanto indicato nell'Esempio 1. I risultati evidenziano che questo catalizzatore può essere vantaggiosamente impiegato per gli scopi della presente invenzione.

Tabella 4 - Esempi 16/1-16/2										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore						Zeolite Beta/100, Cfr. Es. 1				
Temperatura di reazione (°C)						250 - 350				
WHSV (h <sup>-1</sup> )						8,0				
Pressione (bar)						50				
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3				
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
16/1	250	0,9	12,4	20,3	45,8	5,7	6,0	6,6	1,4	0,5
16/2	350	3,5	18,6	12,0	32,4	4,5	9,4	11,3	2,9	5,1

Nella Tabella 5 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di ZSM-12 ottenuto secondo quanto indicato nell'esempio 3.

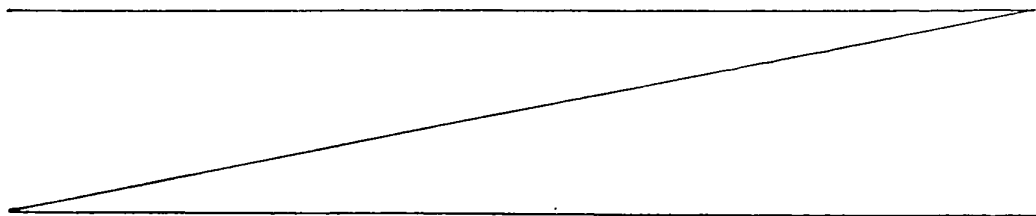


Tabella 5 - Esempi 17/1-17/5										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					ZSM-12, Cfr. Es. 3					
Temperatura di reazione (°C)					280 - 380					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,33					
Pressione (bar)					33,4					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
17/1	280	0,3	5,7	24,1	56,3	7,2	2,3	2,7	0,6	0,3
17/2	300	0,4	6,8	23,2	55,4	7,3	2,7	3,2	0,7	0,2
17/3	325	1,2	14,8	18,0	43,7	6,0	6,1	7,6	1,8	0,8
17/4	350	2,9	20,5	13,4	34,0	4,8	8,6	11,0	2,6	1,6
17/5	380	2,4	18,6	15,0	37,4	5,4	7,5	9,8	2,4	1,2

Nella Tabella 6 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di NU-88 ottenuto secondo quanto indicato nell'esempio 4.

Tabella 6 - Esempio 18/1-18/6										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore						NU-88, Cfr. Es. 4				
Temperatura di reazione (°C)						300 - 425				
WHSV (h <sup>-1</sup> )						4,33				
Pressione (bar)						33				
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3				
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
18/1	300	0,2	1,3	9,1	80,7	7,1	0,6	0,7	0,2	0,1
18/2	325	3,0	20,1	13,6	33,4	4,6	9,0	11,4	2,6	2,2
18/3	350	3,9	21,6	11,7	29,9	4,2	9,7	12,4	3,0	3,2
18/4	380	2,9	19,3	14,7	36,2	5,2	7,7	9,9	2,4	1,1
18/5	400	1,5	15,0	17,8	43,0	6,1	5,7	7,4	1,8	1,2
18/6	425	3,9	21,9	12,5	32,5	4,6	8,8	11,6	2,9	1,3



Nella Tabella 7 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di Mazzite ottenuto secondo quanto indicato nell'esempio 5.

Tabella 7 - Esempio 19/1-19/3										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Mazzite, Cfr. Es. 5					
Temperatura di reazione (°C)					300 - 350					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,33					
Pressione (bar)					33					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
19/1	300	0,8	11,9	20,1	48,0	6,4	5,0	6,1	1,3	0,4
19/2	325	2,0	17,8	15,8	38,2	5,2	7,6	9,5	2,2	1,1
19/3	350	3,3	21,2	13,0	32,6	4,6	9,0	11,6	2,7	1,6

Nella Tabella 8 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di MCM-22 ottenuto secondo quanto indicato nell'esempio 6.

Tabella 8 - Esempio 20/1-20/4										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore						MCM-22, Cfr. Es. 6				
Temperatura di reazione (°C)						280 - 350				
WHSV (h <sup>-1</sup> )						4,33				
Pressione (bar)						33				
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3				
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
20/1	280	0,3	4,0	23,0	60,8	7,9	1,5	1,8	0,4	0,2
20/2	300	0,6	8,3	22,2	53,0	7,1	3,3	4,1	0,9	0,4
20/3	325	1,6	15,0	17,5	43,0	5,9	6,1	7,8	1,8	0,8
20/4	350	2,9	19,4	14,0	35,3	5,0	8,1	10,4	2,4	1,9



Nella Tabella 9 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di ERS-10 ottenuto secondo quanto indicato nell'esempio 7.

Tabella 9 - Esempio 21/1-21/2										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					ERS-10, Cfr. Es. 7					
Temperatura di reazione (°C)					350 - 380					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,33					
Pressione (bar)					33					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. N°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
21/1	350	0,4	6,4	18,2	59,4	8,6	2,5	2,9	0,7	0,4
21/2	380	0,7	9,2	16,2	55,6	8,1	3,6	4,4	1,1	0,6

Nelle Tabelle 10-13 sono riportati i risultati ottenuti con catalizzatori commerciali a base di zeolite tipo FAU di diverso tipo, le cui caratteristiche fondamentali sono riportate nella Tabella 2. I risultati evidenziano che tutti questi catalizzatore possono essere proficuamente impiegati per gli scopi della presente invenzione.

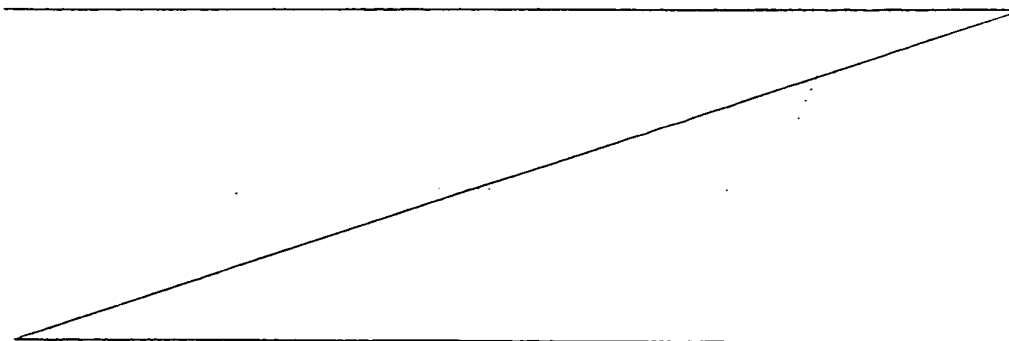


Tabella 10 - Esempio 22/1-22/2										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore				Zeolite H-SUSY ZEOLYST™ CBV600, Cfr. Es. 8						
Temperatura di reazione (°C)				275 - 350						
WHSV (h <sup>-1</sup> )				12,0						
Pressione (bar)				50						
Miscela d'alimentazione				Cfr. Tabella 3						
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
22/1	275	2,2	20,0	10,5	37,1	4,1	10,1	10,8	2,5	2,3
22/2	350	3,6	20,3	11,8	30,2	4,3	9,9	11,9	3,1	4,5

Tabella 11 - Esempio 23/1										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore						Zeolite H-SDUSY ZEOLYST™ CBV720, Cfr. Es. 9				
Temperatura di reazione (°C)						275				
WHSV (h <sup>-1</sup> )						8,0				
Pressione (bar)						50				
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3				
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
23/1	275	2,2	19,7	11,8	37,9	4,0	9,5	10,3	2,3	1,9

Tabella 12 - Esempio 24/1										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore						Zeolite H-SDUSY ZEOLYST™ CBV780, Cfr. Es. 10				
Temperatura di reazione (°C)						300				
WHSV (h <sup>-1</sup> )						8,0				
Pressione (bar)						50				
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3				
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
24/1	300	2,1	20,6	12,5	35,7	4,5	9,2	10,4	2,5	2,2

fb

Tabella 13 - Esempio 25/1										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite H-SDUSY ZEOLYST™ CBV901, Cfr. Es. 11					
Temperatura di reazione (°C)					325					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					8,0					
Pressione (bar)					50					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
25/1	325	1,9	19,5	12,6	36,3	4,6	9,3	10,8	2,7	1,9

Nella Tabella 14 sono riportati i risultati ottenuti con un catalizzatore a base di mordenite, le cui caratteristiche fondamentali sono riportate nella Tabella 2. Anche in questo caso i risultati evidenziano che questo catalizzatore può essere impiegato per gli scopi della presente invenzione.

Tabella 14 - Esempio 26/1-26/2										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore						Mordenite ZEOLYST™ CBV21A, Cfr. Es. 12				
Temperatura di reazione (°C)						275 - 325				
WHSV (h <sup>-1</sup> )						8,0				
Pressione (bar)						50				
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3				
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	Temp. Reaz. (°C)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
26/1	275	1,1	15,2	15,4	45,7	5,8	6,5	7,2	1,6	1,0
26/2	325	3,8	20,3	12,1	30,3	4,4	9,9	11,9	3,1	3,8

fb

Esempi 27-31 - PROVE DI DURATA E RIGENERAZIONE DEL CATALIZZATORE

Nelle seguenti Tabelle 15-18 sono riportate le prestazioni catalitiche ottenute in una prova di durata di 5500 ore con il catalizzatore a base di zeolite Beta, al 50% di fase attiva, preparato secondo quanto indicato nell'Esempio 2.



Le condizioni operative mantenute nella prova sono riportate nelle stesse Tabelle 15-18.

Nella prova è stato alimentato 1,2,4 trimetilbenzene con titolo >99% in peso, la cui composizione è riportata nella Tabella 3.

Gli esempi della Tabella 15 riportano i risultati ottenuti nella prima fase del test, effettuato alla temperatura di 275°C. Si osserva un lento progressivo decadimento dell'attività catalitica, dovuto alla formazione di sostanze organiche altobollenti e al loro deposito sul catalizzatore. Come indice dell'attività catalitica si può osservare in particolare la concentrazione dell'1,2,4 trimetilbenzene residuo, che passa dal 36,9 al 82,3% passando dalla 20<sup>a</sup> alla 1806<sup>a</sup> ora di lavoro.

---

---

Tabella 15 - Esempi 27/1-27/6										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					275					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,0					
Pressione (bar)					40					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
27/1	20	2,3	18,5	16,3	36,9	4,7	8,5	9,6	2,1	0,8
27/2	397	1,3	14,7	18,5	41,3	5,4	7,4	8,4	1,9	0,8
27/3	718	0,9	11,5	20,1	49,0	6,3	4,9	5,4	1,2	0,6
27/4	1106	0,3	6,0	17,1	62,4	7,3	2,7	2,8	0,7	0,3
27/5	1393	0,2	3,8	9,3	75,5	6,1	1,8	1,8	0,4	0,5
27/6	1806	0,2	1,7	7,0	82,3	4,9	1,4	1,4	0,3	0,2

Gli esempi della Tabella 16 riportano i risultati ottenuti in una fase successiva della prova, condotta operando alla temperatura di 320°C. Oltre la maggiore attività catalitica, essi evidenziano un progressivo recupero dell'attività stessa, dovuto al graduale allontanamento delle sostanze organiche altobollenti depositate sul catalizzatore ad opera dei composti presenti nel reattore, i prodotti di reazione e il reagente residuo. Questo risulta al netto del contributo di altre sostanze che possano eventualmente formarsi a più alta temperatura. Se si osserva ad esempio che la concentrazione di 1,2,4 trimetilbenzene residuo, si vede che essa passa dal 47,1 al 39,0 e poi al 38,1%

procedendo dalla 1876<sup>a</sup> alla 2112<sup>a</sup> e poi alla 2474<sup>a</sup> ora di lavoro.

Tabella 16 - Esempi 28/1-28/3										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					320					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,0					
Pressione (bar)					40					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
28/1	1876	0,5	9,6	17,3	47,1	6,0	7,4	8,5	2,1	1,1
28/2	2112	1,8	16,8	16,6	39,0	5,3	7,8	9,1	2,2	0,9
28/3	2474	2,1	17,7	16,1	38,1	5,2	7,9	9,2	2,2	1,1

Allo scopo di quantificare lo stato d'invecchiamento del catalizzatore in una condizione di riferimento, durante la fase a 320°C la temperatura di reazione è stata riportata di tanto in tanto e per brevi periodi a 275°C, temperatura adottata nella prima fase della prova. I risultati sono riportati nella Tabella 17 ed evidenziano molto bene il fenomeno della progressiva riattivazione del catalizzatore. Se si osserva infatti la concentrazione di 1,2,4 trimetilbenzene residuo, si vede che dal valore originario di 82,3% alla 1806<sup>a</sup> ora essa passa al 64,0 e al 60,0% alla 2027<sup>a</sup> e alla 2216<sup>a</sup> ora di lavoro, grazie al fatto di aver operato

alla temperatura di 320°C nei periodi intermedi.

Tabella 17 - Esempi 29/1-29/2										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					275					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,0					
Pressione (bar)					40					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Stima della disattivazione alla temperatura di 275°C (#)										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
29/1	2027	0,4	5,7	15,5	64,0	7,6	2,6	2,9	0,7	0,3
29/2	2216	0,4	6,5	17,6	60,0	7,6	2,9	3,2	0,8	0,5
(#) Durante il test a 320°C la temperatura di reazione viene portata per circa 10 ore a 275°C allo scopo di verificare l'attività catalitica nelle stesse condizioni della prima fase del test di durata										

Il primo ciclo della prova di durata è stato protratto per 5000 ore senza mai rigenerare il catalizzatore.

Nella seguente Tabella 18 sono riportate le prestazioni catalitiche ottenute con il catalizzatore a base di zeolite Beta, al 50% di fase attiva, preparato secondo quanto indicato nell'Esempio 2, dopo rigenerazione. La rigenerazione è stata effettuata con le modalità descritte in precedenza nel paragrafo dedicato alle modalità operative del test catalitico, (in particolare la temperatura è stata tenuta a 480°C, la pressione a 1 bar, la GHSV a



3000 ore<sup>-1</sup> e il trattamento è stato prolungato per 12 h). Nei risultati di Tabella 18, le prestazioni ottenute con il catalizzatore fresco, ottenute all'avviamento della prova, sono confrontate con quelle raggiunte dopo rigenerazione, al termine del primo ciclo di 5000 ore della prova di durata: è evidente il completo recupero della prestazione.



Tabella 18 - Esempi 30/1-30/7										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					275					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,0					
Pressione (bar)					40					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE CON CATALIZZATORE FRESCO										
Es. N°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
30/1	5	2,1	18,1	16,7	37,7	4,8	8,3	9,3	2,0	0,7
30/2	112	1,8	16,5	17,1	38,2	5,0	8,4	9,4	2,1	1,0
30/3	323	1,5	15,2	18,2	40,6	5,3	7,6	8,5	1,9	0,8
30/4	4695	0,3	3,6	14,8	68,7	7,8	1,8	1,9	0,5	0,3
PRESTAZIONI CATALITICHE CON CATALIZZATORE RIGENERATO										
Es. N°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
30/5	5000+ 4	2,1	17,0	15,5	37,4	4,8	9,1	10,2	2,3	1,3
30/6	5000+101	1,8	16,4	17,0	38,3	5,0	8,5	9,5	2,2	1,0
30/7	5000+317	1,6	15,4	17,3	39,7	5,2	8,2	9,2	2,1	1,1

Nella seguente Tabella 19 sono riportate le prestazioni catalitiche ottenute in una prova di durata di 1151 ore utilizzando il catalizzatore commerciale a base di zeolite Y (80% di fase attiva),

13

le cui caratteristiche sono riportate nell'Esempio 15. Le condizioni operative mantenute nella prova sono riportate nella stessa Tabella 19.

Durante il periodo della prova è stato evidenziato solo un trascurabile decadimento, passando da una concentrazione molare iniziale di 1,2,4 trimetilbenzene residuo del 40,1% ad una finale del 43,4%, mantenendo sempre un rapporto molare dei due composti di interesse prossimo ad 1. Dopo 475 ore di prova si è provveduto ad effettuare una rigenerazione del catalizzatore, operando nello stesso reattore impiegato per la reazione.

La rigenerazione è stata effettuata con le modalità descritte in precedenza nel paragrafo dedicato alle modalità operative del test catalitico, (in particolare la temperatura è stata tenuta a 550°C, la pressione a 1 bar, la GHSV a 3000 ore<sup>-1</sup> e il trattamento è stato prolungato per 16 h).

Alla fine del trattamento il reattore è stato lavato con un flusso di azoto e il test di attività catalitica è stato ripreso.

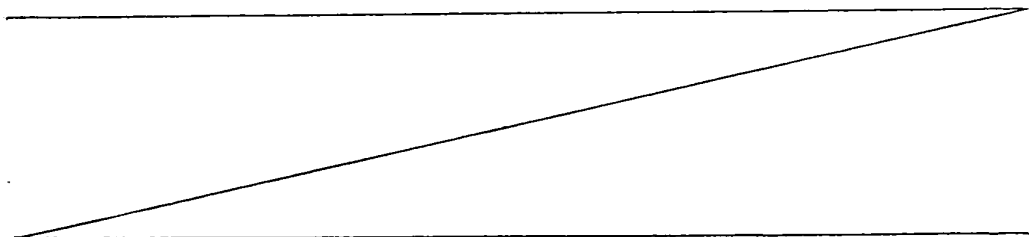


Tabella 19 - Esempi 31/1-31/16										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Y 330 HUD, Cfr. Es. 15					
Temperatura di reazione (°C)					245					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					3,24					
Pressione (bar)					33					
Miscela d'alimentazione					Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE CON CATALIZZATORE FRESCO										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
31/1	126	1,5	21,3	9,7	40,1	3,9	9,7	10,4	2,0	1,4
31/2	191	1,5	21,3	9,8	40,1	3,9	9,6	10,4	2,0	1,2
31/3	285	1,4	21,1	9,6	40,8	3,9	9,6	10,2	2,0	1,1
31/4	328	1,4	21,2	9,7	40,8	3,9	9,5	10,2	2,0	1,2
31/5	348	1,4	21,1	9,7	41,0	3,9	9,5	10,1	2,0	1,3
PRESTAZIONI CATALITICHE CON CATALIZZATORE RIGENERATO										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
31/6	481	2,0	21,9	9,9	37,5	3,8	10,2	11,1	2,2	1,4
31/7	575	1,4	21,3	9,3	41,2	3,9	9,6	10,1	2,0	1,2
31/8	595	1,4	21,2	9,4	41,1	3,9	9,5	10,1	2,0	1,3
31/9	646	1,4	21,5	9,6	40,2	3,9	9,5	10,1	2,0	1,2
31/10	771	1,3	20,9	9,4	41,3	3,9	9,5	10,1	2,0	1,2
31/11	816	1,4	21,0	9,4	41,6	3,9	9,5	10,0	2,0	1,2
31/12	909	1,2	20,6	9,1	43,0	3,9	9,3	9,7	1,9	1,1
31/13	962	1,2	20,7	9,2	42,7	3,9	9,1	9,6	1,9	1,1
31/14	1077	1,3	21,3	9,2	43,2	3,9	8,9	9,3	1,8	1,0
31/15	1125	1,3	21,2	9,1	43,3	3,9	8,9	9,3	1,8	1,0
31/16	1151	1,3	21,5	9,2	43,4	3,9	8,7	9,1	1,8	0,9

Esempi 32-35 - Riciclo di isomeri di scarsa valorizzazione e variazione del rapporto di produzione fra mesitilene e durene

Nelle seguenti Tabelle 20-23 sono riportate le prestazioni catalitiche ottenute con il catalizzatore a base di zeolite Beta, al 50% di fase attiva, preparato secondo quanto indicato nell'Esempio 2,

13

alimentando miscele di pseudocumene con frazioni idrocarburiche di varia composizione, ricavate dal grezzo di reazione raccolto durante la prova stessa e frazionato nei suoi componenti per distillazione e cristallizzazione.

La Tabella 20 è relativa al riciclo di 1,2,3 trimetilbenzene assieme allo pseudocumene.

Tabella 20 - Esempi 32/1										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					310					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,1					
Pressione (bar)					30					
Composizione della miscela d'alimentazione (% molare)										
	Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10	
	0,0	0,3	2,7	84,9	11,2	0,2	0,2	0,0	0,0	
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
32/1	1258	0,5	9,0	21,2	52,1	7,1	3,9	4,5	1,1	0,3

La Tabella 21 è relativa al riciclo di 1,2,3,5 tetrametilbenzene assieme allo pseudocumene.

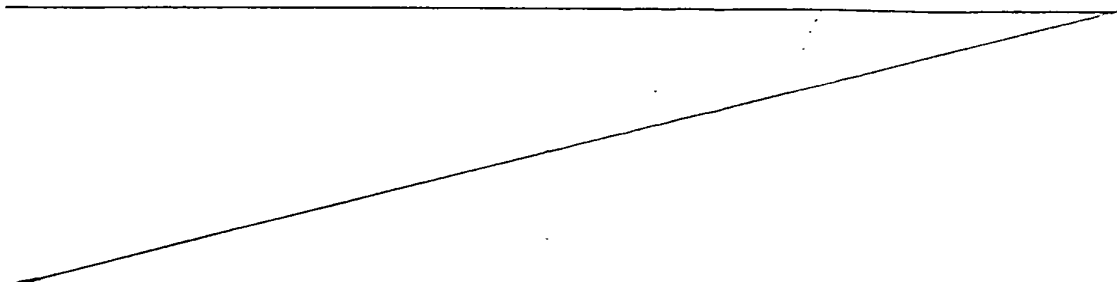




Tabella 21 - Esempi 33/1										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					320					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					3,7					
Pressione (bar)					50					
Composizione della miscela d'alimentazione (% molare)										
	Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10	
	0,0	0,0	0,3	86,6	0,2	2,3	10,1	0,0	0,0	
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
33/1	1737	0,8	10,8	16,6	39,9	5,5	10,6	11,9	2,6	0,9

La Tabella 22 è relativa al riciclo di 1,2,3 trimetilbenzene e 1,2,3,5 tetrametilbenzene assieme allo pseudocumene.

Tabella 22 - Esempi 34/1										
CONDIZIONI OPERATIVE										
Catalizzatore					Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)					320					
WHSV (h <sup>-1</sup> )					4,3					
Pressione (bar)					50					
Composizione della miscela d'alimentazione (% molare)										
	Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10	
	0,0	0,0	0,1	85,0	8,5	1,6	4,5	0,0	0,0	
PRESTAZIONI CATALITICHE										
Es. n°	TOS (h)	Composizione del grezzo di reazione (% molare)								
		Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
34/1	2587	1,3	14,1	16,7	39,8	5,5	8,8	10,3	2,5	0,8

Oltre a dimostrare la vantaggiosa possibilità di riciclo degli isomeri C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub> di minor valorizzazione, i risultati riportati nelle Tabelle 20-22 evidenziano molto bene come attraverso questo metodo possa essere controllato il rapporto di produzione mesitilene/durene, rapporto che nelle tre diverse condizioni operative varia fra ~2 e ~5 mole/mole.

Con un'alimentazione costituita da solo pseudocumene il rapporto di produzione mesitilene/durene può essere comunque variato, agendo sulle condizioni operative, in particolare sulla temperatura, come indicato nella Tabella 23. I risultati evidenziano che può essere ottenuto un rapporto molare mesitilene/durene da ~2 a ~7.

Tabella 23 - Esempi 35/1-35/3											
CONDIZIONI OPERATIVE											
Catalizzatore						Zeolite Beta/50, Cfr. Es. 2					
Temperatura di reazione (°C)						225 - 275					
WHSV (h <sup>-1</sup> )						4,0					
Pressione (bar)						50					
Miscela d'alimentazione						Cfr. Tabella 3					
PRESTAZIONI CATALITICHE											
Es. n°	TOS (h)	Temp. Reaz. (°C)	Composizione grezzo di reazione (% molare)								
			Σ <C8	Σ C8	135 TMB	124 TMB	123 TMB	1245 TeMB	1235 TeMB	1234 TeMB	Σ >C10
35/1	5034	225	0.3	5.4	19.6	60.1	7.3	2.8	3.0	0.8	0.4
35/2	5043	250	0.7	10.4	20.3	49.0	5.9	5.4	5.9	1.3	0.6
35/3	5087	275	1.7	16.2	16.9	38.5	4.9	8.5	9.6	2.2	1.1

## RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di una miscela di mesitilene e durene che comprende trattare lo pseudocumene con una composizione catalitica contenente una zeolite caratterizzata da uno 'spaciousness index' uguale o maggiore di 3, in forma acida o prevalentemente acida, ad una temperatura compresa tra 210 e 450°C e ad una pressione compresa tra 1 e 50 bar.
2. Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui il catalizzatore contiene una zeolite caratterizzata da uno 'spaciousness index' uguale o maggiore di 5.
3. Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite è scelta tra zeolite beta, zeolite Y, zeolite ZSM-12, zeolite MCM-22, ERB-1, mazzite, mordenite, ZSM-20, zeolite L, ERS-10, Nu-1, Nu-88 e offretite.
4. Processo in accordo con la rivendicazione 3 in cui la zeolite è zeolite beta.
5. Processo in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni in cui la composizione catalitica contiene la zeolite in forma legata con un legante scelto tra allumina, silice, magnesia, zirconia o loro miscele.
6. Processo in accordo con la rivendicazione 5 in

cui la zeolite è zeolite beta e la composizione catalitica è caratterizzata da una porosità extrazeolitica composta per una frazione di almeno il 25% da pori con raggio superiore a 100 Å.

7. Processo in accordo con la rivendicazione 6 in cui la composizione catalitica è caratterizzata da un volume totale dei pori extrazeolitici maggiore o uguale a 0.80 ml/g.

8. Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la zeolite è caratterizzata da un rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  che va da 4,5 a 4000.

9. Processo in accordo con la rivendicazione 8 in cui il rapporto molare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  va da 4,5 a 400.

10. Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la temperatura è compresa tra 225 e 400°C e la pressione è compresa tra 5 e 50 bar.

11. Processo in accordo con la rivendicazione 1 condotto in fase liquida.

12. Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui la velocità spaziale WHSV è compresa fra 0,1 e 20 ore<sup>-1</sup>.

13. Processo in accordo con la rivendicazione 1 condotto in continuo in un reattore a letto fisso.

14. Processo in accordo con la rivendicazione 5 in cui il rapporto in peso fra zeolite e legante è



B

compreso tra 5:95 a 95:5.

15. Processo in accordo con la rivendicazione 14 in cui il rapporto in peso è compreso tra 20:80 a 80:20.

16. Processo in accordo con la rivendicazione 1 in cui si aumenta progressivamente la temperatura di processo e quando il catalizzatore mostra almeno parziale disattivazione lo si sottopone ciclicamente ad un processo di ringiovanimento innalzando la temperatura di almeno 40°C per un tempo compreso tra 100 e 300 ore, e si ripristinano quindi le condizioni di temperatura precedenti al ringiovanimento.

17. Processo in accordo con la rivendicazione 1 che comprende i seguenti stadi:

- a) trattare lo pseudocumene con un catalizzatore contenente una zeolite in forma acida, caratterizzata da uno 'spaciousness index' uguale o maggiore di 3, ad una temperatura compresa tra 210 e 450°C e ad una pressione compresa tra 1 e 50 bar a dare una miscela contenente mesitilene e durene;
- b) sottoporre a distillazione la miscela risultante dallo stadio (a) per separare una prima frazione contenete xileni, una seconda frazione contenente pseudocumene non convertito, mesitilene e emimellitene , una



B

terza frazione contenente durene, isodurene e prenitene, e un residuo;

- c) recuperare il mesitilene dalla seconda frazione mediante distillazione e recuperare il durene dalla terza frazione mediante cristallizzazione.

18. Processo in accordo con la rivendicazione 17 in cui nello stadio (c) la cristallizzazione del durene dalla terza frazione viene condotta in assenza di solvente, ad una temperatura compresa tra -20 e 10°C.

19. Processo in accordo con la rivendicazione 18 in cui i cristalli risultanti dalla cristallizzazione vengono purificati mediante lavaggi con alcoli o idrocarburi leggeri.

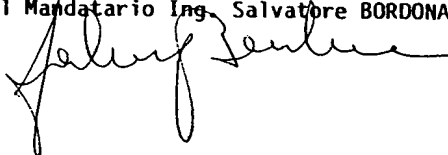
20. Processo in accordo con la rivendicazione 17 in cui pseudocumene e emimellitene risultanti dalla distillazione della seconda frazione allo stadio (c), vengono riciclati allo stadio (a).

21. Processo in accordo con la rivendicazione 17 in cui isodurene e prenitene, rimasti nella terza frazione dopo cristallizzazione del durene, vengono riciclati allo stadio (a).

22. Processo per rigenerare un catalizzatore almeno parzialmente esausto derivante dal processo della rivendicazione 1 che comprende trattare detto

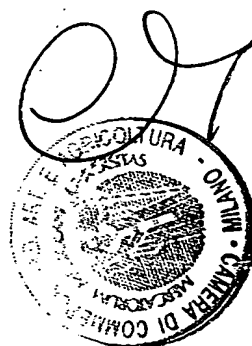
catalizzatore ad una temperatura compresa tra 450 e 550°C, ad una pressione compresa tra 1 e 3 bar, con miscele di ossigeno ed azoto in rapporto compreso tra 0,1 e 20% in volume e con velocità spaziale GHSV compresa tra 3000 e 6000 ore<sup>-1</sup>.

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



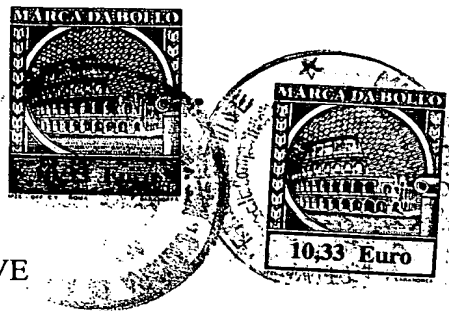
22.

20 DIC. 2002



[illegible]

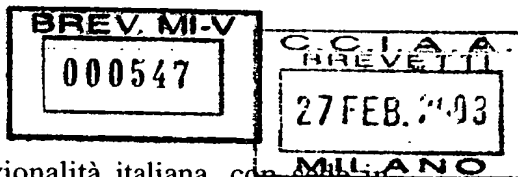
John Bunker



AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

ROMA



Le Società POLIMERI EUROPA S.P.A., di nazionalità italiana, con sede in  
BRINDISI, Via E. Fermi, 4, ed ENITECNOLOGIE S.p.A. di nazionalità italia-  
na, con sede in SAN DONATO MILANESE, via F. Maritano, 26, rappresentate  
dai sottoscritti mandatarî Ing. Salvatore BORDONARO, Ing. Giambattista  
CAVALIERE, Dott. Paolo CIONI (con firma libera e disgiunta) ed elettiva-  
mente domiciliate in San Donato Milanese (MI), presso EniTecnologie S.p.A.,  
titolari della domanda di brevetto italiano no. MI2002A 002704 depositata a  
Milano il 20/12/2002 dal titolo:

“PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI MESITILENE E DURENE”

chiedono

che alla detta domanda venga apportata la seguente modifica e correzione for-  
male:

- sul Modulo A, punto A. Richiedente, 2) denominazione: il nome della so-  
cietà "ENITENOLOGIE S.p.A." deve essere sostituito con "ENITECNO-  
LOGIE S.p.A." come correttamente indicato sulla descrizione e sull'atto di  
designazione inventori.
- Si allega: N. 1 fotocopia del Modulo A corretto.

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

27 FEB. 2003

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

6255

marca  
da  
bollo

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A. SP  
Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4 codice 01768800748  
2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A. ENITECNOLOGIE S.p.A. SP  
Residenza SAN DONATO MIL. SE (MI) Via F. Maritano, 26 codice 07562850151

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome BORDONARO Salvatore e ALTRI cod. fiscale 07562850151  
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE  
via F. MARITANO n. 26 città SAN DONATO MIL. SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via  n.  città  cap  (prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) 0070 gruppo/sottogruppo  / "PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI MESITILENE E DURENE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐SE ISTANZA: DATA  /  / N° PROTOCOLLO 

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) DALLORO Leonardo 3) BUZZONI Roberto  
2) CESANA Alberto 4) RIVETTI Franco

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) NESSUNA    /  /    
2)    /  /

## SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

/  /        
 /  /

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione 

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

SI PREGA DI ACCETTARE LE DICITURE POSTE SUL DISEGNO UTILE BREV. MI-V  
COMPrensione DELLO STESSO

000547

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 55 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
Doc. 2) 2 PROV n. tav. 01 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
Doc. 3) 2 RIS ~~XXXXXXXXXX~~ lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

## SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

/  /        
 /  /

/  /        
 /  /

/  /        
 /  /

/  /        
 /  /

3) Attestati di versamento, totale Euro 472,56 (QUATTROCENTOSETTANTADUE/56.-) obbligatorioCOMPILATO IL 19/12/2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO SI Ing. Salvatore BORDONARODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO LSICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 125VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2002A 002704

Reg. A.

L'anno DUEMILADUE il giorno VENTIdel mese di DICEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da n.

C1 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

FOGLIO AGGIUNTIVO n. **01** di totali **01**DOMANDA N. **MI2002A CC2704**

REG. A

## A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

<input type="checkbox"/>	Denominazione			
	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
	Residenza		codice	
<input type="checkbox"/>	Denominazione			
	Residenza		codice	

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome	cognome nome
<b>05 RIZZO Caterina</b>	
<b>06 ARRIGONI Virginio</b>	
<b>07 PEREGO Carlo</b>	

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE	
					Data	N° Protocollo

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

**IL MANDATARIO Ing. Salvatore BORDONARO**



**22850**

**703-413-3000**

SERIAL NO.: 10/736,594

FILING DATE: December 17, 2003